

## FILLING ADHESIVE SHEET FOR SOLAR BATTERY AND BONDING METHOD USING THE SAME

**Patent number:** JP58063178  
**Publication date:** 1983-04-14  
**Inventor:** ISHIHARA JIYUUICHI; MIYAMOTO REIJI; TATSUMI TETSUJIROU  
**Applicant:** MITSUI POLYCHEMICALS LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01L31/048; H01L31/048; (IPC1-7): C09J7/02; H01L23/02; H01L31/04  
- **european:** H01L31/048  
**Application number:** JP19810162191 19811012  
**Priority number(s):** JP19810162191 19811012

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP58063178

**PURPOSE:** To obtain a filling adhesive sheet for a solar battery having excellent bondability by commonly using a silane modified ethylene series copolymer with an organic peroxide, thereby remarkably shortening the crosslinking time. **CONSTITUTION:** A mixture obtained by mixing in advance 100 parts of silane modified ethylene-vinyl acetate copolymer obtained by modifying ethylene-vinyl acetate copolymer with vinyl trimethoxysilane and di-third butyl peroxide, 1.5 part of di-third butyl peroxide, 0.3 part of 2-hydroxy-4-n-octyl benzphenone and 0.1 part of tetrakis-[methylene-3-(3',5'-di-third-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane is extruded by a T-die extruder at 95 deg.C of resin temperature in a sheet shape, thereby forming an embossed sheet. A plurality of silicon semiconductor wafers for a solar battery are arranged in series with an interconnector on the sheet, the embossed sheet and polyvinyl fluoride sheet are sequentially superposed, are rigidly bonded to an external protective material with vacuum laminator, thereby manufacturing a module.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭58-63178

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 市原市有秋台西2の5  
 H 01 L 31/04 7021-5F  
 C 09 J 7/02 6820-4J  
 H 01 L 23/02 7738-5F ⑯ 公開 昭和58年(1983)4月14日  
 発明の数 3  
 審査請求 未請求

(全 11 頁)

④ 太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる接着方法

市原市有秋台西2の5  
 ⑦ 発明者 辰巳鉄次郎

② 特願 昭56-162191  
 ② 出願 昭56(1981)10月12日  
 ⑦ 発明者 石原重一  
 市原市有秋台西2の4の1  
 ⑦ 発明者 宮本禮次

市原市青葉台6の19の3  
 ⑦ 出願人 三井ポリケミカル株式会社  
 東京都千代田区霞が関三丁目2  
 番5号  
 ⑦ 代理人 弁理士 吉田俊夫

⑧

明細書

1 発明の名称

太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる接着方法

2 特許請求の範囲

1 シラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物の混合物からなる太陽電池用充填接着材シート。

2 シラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約40重量%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられた特許請求の範囲第1項記載の充填接着材シート。

3 シラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約20~40重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられた特許請求の範囲第1項記載の充填接着材シート。

4 シラン基を約0.1~1.0重量%含有するシラン変性エチレン系共重合体が用いられた特許請求の範囲第1項記載の充填接着材シート。

5 約90~190℃の分解温度を有する有機過

酸化物が用いられた特許請求の範囲第1項記載の充填接着材シート。

6 太陽電池素子をシラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物からなる少くとも2枚の充填接着材シートで挟み、更にその両側に上部透明保護材および下部基板保護材を重ねた状態でのモジュール貼り合せ過程において、前記有機過酸化物の分解温度以上に加熱することを特徴とする太陽電池用保護材と充填材との接着方法。

7 下部基板保護材、充填接着材シート、太陽電池素子、充填接着材シートおよび上部透明保護材を順次重ね合せまたは配列し、モジュールの貼り合せを行なう特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

8 充填接着剤シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約20~40重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

9 シラン基を約0.1~1.0重量%含有するシラ

ン変性エチレン系共重合体が用いられる特許請求の範囲第6項、第7項または第8項記載の接着方法。

10 太陽電池素子を少くとも2枚の充填接着材シートで予めラミネート化し、上部透明保護材および下部基板保護材と貼り合せる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

11 充填接着剤シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体が未変性のエチレン系共重合体とプレンドして用いられる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

12 未変性のエチレン系共重合体が酢酸ビニル含量約20～40重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体である特許請求の範囲第11項記載の接着方法。

13 約90～190℃の分解温度を有する有機過酸化物が用いられる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

14 シラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物からなる充填接着材シートを中間層とし、

-3-

求の範囲第14項、第15項または第16項記載の接着方法。

15 充填接着剤シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体が未変性のエチレン系共重合体とプレンドして用いられる特許請求の範囲第14項、第15項または第16項記載の接着方法。

16 約90～190℃の分解温度を有する有機過酸化物が用いられる特許請求の範囲第14項記載の接着方法。

### 3 発明の詳細を説明

本発明は、太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる接着方法に関する。更に詳しくは、改善された接着性を示す太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる接着方法に関する。

近年、石油を主とする既存のエネルギー源の枯渇が指摘され、代替エネルギー源の開発が必要となつてきており、この中で太陽光発電はクリーンなエネルギー源として、また無尽蔵な太陽放射エネルギーを利用するものとして、その早急な実用化および普及化が望まれている。太陽光発電は、

いずれか一方の保護材の内面に太陽電池素子を形成させた上部透明保護材および下部基板保護材を前記中間層充填接着材シートの上下に重ねた状態でのモジュール貼り合せ過程において、前記有機過酸化物の分解温度以上に加熱することを特徴とする太陽電池用保護材と充填材との接着方法。

16 下部基板保護材上面に形成させた太陽電池素子の上に貼り合せる充填接着材シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約20～40重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられる特許請求の範囲第14項記載の接着方法。

16 上部透明保護材下面に形成させた太陽電池素子の下に貼り合せる充填接着材シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約40重量%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられる特許請求の範囲第14項記載の接着方法。

17 シラン基を約0.1～1.0重量%含有するシラン変性エチレン系共重合体が用いられる特許請

-4-

太陽電池により太陽の輻射エネルギーを直接電気エネルギーに変えるものであり、この機能は半導体、一般にはシリコン半導体、セレン半導体などの量子効果を利用することにより得られる。

ところで、シリコン半導体などは、直接外気にさらされるとその機能が低下するので、外気からの保護を目的として、例えばガラス、アクリル樹脂、カーボネート樹脂などからなる上部透明保護材およびガラス、ステンレススチール、アルミニウム、プラスチックなどからなる下部基板保護材によつて保護される。この際、太陽光発電に利用される高性能なシリコン半導体は、通常はウエハ(薄膜小片)であるので、このウエハをインターコネクターを用いて直列または並列に配列し、電気的に結線、固定化する必要があり、こうした必要性から充填接着材が一般に使用される。

この充填接着材に要求される物性としては、次のようなものが挙げられる。

(1)シリコン半導体などのウエハが、熱膨張収縮に因る内部圧によつて破壊されるのを防ぐために、エラストマー的特性を有していなければな

-5-

らない

(2) 太陽光が外部保護材、充填接着材、シリコン半導体と順次透過して始めて発光が可能となる訳であるから、この間に使用される充填接着材は太陽光の光線透過率が高くなければならない。

(3) 外部保護材との接着性が良好でなければならない。

(4) シリコン半導体などのウエハは起電力が小さく、このためウエハを直列または並列に連結することにより有用な電圧が得られるので、連結材料を腐食せずかつ絶縁耐圧が高くなければならない。

(5) 長期間にわたる屋外放置により、上記の各性質に変化がないこと。

これらの特性を有するものとして、従来は加熱架橋型の液状シリコン樹脂が使用されてきたが、これは高価であり、塗布および接着の工程が長く、自動化に不適であるなどの欠点があつた。このため、最近では合せガラスで実績のあるポリビニルブチラール樹脂のシートが利用され始めているが、これも太陽電池用の充填接着材としては必ずしも

-7-

いる特性を満足させることができない。即ち、この共重合体中の酢酸ビニル含量が増すと、透明性、柔軟性などは向上するが、シートの成形性、プロッキング性などが悪化し、その両方の特性を同時に満足させることが難かしく、また耐熱性、耐光性も不十分である。更に、太陽電池モジュールの信頼性を決定づける上部透明保護材および下部基板保護材との耐久接着性も十分ではない。

ところで、モジュール化のための貼り合せ過程においては、外部保護材としてガラスなども用いられるため、加熱には十分配慮する必要がある。即ち、急激な温度変化は、これらの材料を破損する恐れがあるからである。このために、貼り合せ時間の短縮化を図り、同時に貼り合せ工程を自動化し、かつ作業環境などを悪化させない充填接着材が強く望まれるところであるが、本発明者らはシラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物から成形されたシートがかかる目的に十分適合し得ることを見出し、ここに本発明を完成させることができた。

-9-

満足できるものとはいえない。即ち、ポリビニルブチラールシートは、その表面にプロッキング防止のためにデン粉や重炭酸ナトリウムが付着されており、使用に先立つて、それを水洗除去し、乾燥、調湿しなければならない。また、貼り合せには、樹脂の流动性が悪いためオートクレーブを用いる必要があり、従つて工程時間が長く、自動化にも適さない。更に、品質的には、吸水率が高いため対湿度特性が悪く、長時間高湿度下に放置されると失透現象を起し、光線透過率が低下するばかりではなく、接着強度も著しく低下し、上部透明保護材、下部基板保護材と太陽電池素子との界面で剝離現象を起す。また、低屈特性(柔軟性)が必ずしもよくない。

こうした問題点のあるポリビニルブチラールシートに代つて、エチレン-酢酸ビニル共重合体シートが太陽電池モジュールの低成本化の観点から、最近検討され始めている。しかしながら、通常用いられているエチレン-酢酸ビニル共重合体では、太陽電池用の充填接着材として求められて

-8-

従つて、本発明は太陽電池用充填接着材シートに係り、この充填接着材シートはシラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物の混合物からなる。本発明はまた、太陽電池用保護材と充填材との接着方法に係り、この保護材と充填材との接着は、太陽電池素子をシラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物からなる少くとも2枚の充填接着材シートで挟み、更にその両側に上部透明保護材および下部基板保護材を重ねた状態あるいはシラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物から成形された充填接着材シートを中間層とし、いずれか一方の保護材の内向面上に太陽電池素子を形成させた上部透明保護材および下部基板保護材を前記中間層充填接着材シートの上下に重ねた状態でのモジュール貼り合せ過程で前記有機過酸化物の分解温度以上に加熱することにより行われる。

シラン変性に用いられるエチレン系共重合体としては、光線透過率が約80%以上、好ましく約90%以上で、弹性モジュラスが約1~30MPa、

-379-

-10-

好ましくは約3～12 MPaのものが、適当な共重合体として用いられる。具体的には、例えばエチレンと酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステルとの共重合体、エチレンとアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和脂肪酸エステルとの共重合体、エチレンとプロピレン、ブテン-1、4-メチルブテン-1などのα-オレフィンとの共重合体、更にはエチレン-ビニルエステル-不飽和脂肪酸3元共重合体、エチレン-不飽和脂肪酸エステル-不飽和脂肪酸3元共重合体またはそれらの金属塩(アイオノマー樹脂)などが用いられる。

これらのエチレン系共重合体の中で、経済性の点からみて最も好ましいものはエチレン-酢酸ビニル共重合体であり、その場合共重合体中の酢酸ビニル含量は約20～40重量%、好ましくは約25～40重量%のものが適する。酢酸ビニル含量がこれより少ないと、光線透過率が低くなつてモジユールの発電効率が小さくなり、また弾性モジユラスが高くなつて、発電素子が熱膨張収縮の

-11-

ロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられ、他の化合物についても当業者間で周知である。

この反応の際、シラン変性剤の一部が未反応のまま残ることもあるが、この未反応の化合物は、シラン変性エチレン系共重合体をシートに成形した場合臭気の発生源となるものの、品質上は別に問題とならない。必要があれば、この未反応化合物を、ペント型押出機などを用いる周知の技術により、予め除去することができる。変性樹脂中のシラン基の含量は、特に限定されないものの、架橋反応性、接着性および経済性などの観点から、一般に約0.1～1.0重量%、好ましくは約0.3～3重量%の範囲にある。後記の如く、変性樹脂がシラン変性エチレン系共重合体と未変性のエチレン系共重合体とのブレンド体として用いられる場合には、両者の合計重量に対しこのシラン基の含量の範囲が一般に用いられる。

かかるシラン変性エチレン系共重合体は、外部保護材との加熱貼り合せにおいて良好な接着性を示す。例えば、ガラスやポリフッ化ビニルなどの

ため、破損する危険性が増してくる。ただし、上部透明保護材下面に形成させた太陽電池素子の下に充填接着材シートを貼り合せる樹脂にあつては、その部分の光線透過率は關係がないので、酢酸ビニル含量が約20重量%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いることもできる。一方、これ以上に酢酸ビニル含量が増すと、シートの押出成形性が悪化すると共に、得られるシートのべたつきが増してプロッキングし易くなる。

これらのエチレン系共重合体のシラン変性は、好ましくは有機過酸化物などのフリーラジカル生成化合物の存在下に、一般に約140℃以上の温度でシラン化合物と加熱して反応させることにより行われる。変性剤として用いられるシラン化合物は、一般式RR'SiY<sub>2</sub>(ここで、Rは一価の不飽和炭化水素基またはハイドロカーボンオキシ基であり、Yは加水分解可能な有機基であり、そしてR'は前記RまたはYと同一の基である)で表わされ、その代表的な例としてビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アーメタクリ

-12-

外部保護材との接着において、未変性のエチレン系共重合体のみを樹脂成分としたシートでは実用上十分な接着が得られず、外部保護材の表面にプライマーを塗布することが不可欠であるが、それのシラン変性体を含むシートでは、プライマーを塗布していない外部保護材との間に良好な接着を得ることができる。また、プライマー塗布を必要とはしないので、それに伴う有機溶媒の蒸散がなく、貼り合せ過程での作業環境を良好に保つことができる。これに対し、エチレン系共重合体をシラン変性せずに、そこに単にシラン化合物を混合した場合には、シラン化合物の共存により架橋促進効果が殆んどみられないばかりではなく(後記比較例3および5参照)、一部のシラン化合物の移行、蒸発がみられる結果、シラン化合物の濃度の不均一化や貼り合せ作業環境の悪化などが避けられない。

なお、シラン変性エチレン系共重合体の一部を、本発明の目的を阻害しない範囲内において、未変性のエチレン系共重合体で置換し、ブレンド体と

して用いることができる。用いられる未変性のエチレン系共重合体は、それとブレンドされるシラン変性エチレン系共重合体のシラン変性前の化学構造と同一かあるいはそれに近い化学構造のものであることが望ましく、一般に酢酸ビニル含量が約20～40重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体などが用いられる。また、これらのエチレン系共重合体（シラン変性および未変性のエチレン系共重合体を指している）は、同程度の溶融流動性を有するもの同士を用いることが好ましい。なぜならば、これらの化学構造や溶融流動性の類似性は、シート成形時に溶融混練性、ひいては貼り合せ後の光学性、接着性などに影響を及ぼすからである。そして、一般には、シラン変性エチレン系共重合体100重量部当たり未変性のエチレン系共重合体が約500重量部以下の割合でブレンドして用いられる。

これらのシラン変性エチレン系共重合体は、有機過酸化物の共存下で加熱すると、その架橋時間を著しく短縮させる。このことは、貼り合せ過程の時

-15-

かかる有機過酸化物としては、例えば第3ブチルバーオキシイソプロピルカーボネート、第3ブチルバーオキシアセテート、第3ブチルバーオキシベンゾエート、ジクミルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（第3ブチルバーオキシ）ヘキサン、ジ第3ブチルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（第3ブチルバーオキシ）ヘキシン-3、1,1-ビス（第3ブチルバーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス（第3ブチルバーオキシ）シクロヘキサン、メチルエチルケトンバーオキサイド、2,5-ジメチルヘキシリ-2,5-ビスバーオキシベンゾエート、第3ブチルハイドロバーオキサイド、p-メソタンハイドロバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、p-クロルベンゾイルバーオキサイド、第3ブチルバーオキシイソブチレート、ヒドロキシヘプチルバーオキサイド、クロルヘキサンバーオキサイドなどが挙げられる。

これらの有機過酸化物は、太陽電池モジュールの貼り合せ過程の際の加熱で、シラン変性または

間の短縮によるコストの低下をもたらすことを示しており、重要な効果となる。また、一般にシラン変性エチレン系共重合体の架橋がシラノール結合触媒を用いて行われることが周知であるが、かかる結合触媒を用いなくとも、有機過酸化物によつて架橋時間を著しく短縮できる点にも、本発明の特徴がみられる。

このようにシラン変性エチレン系共重合体の架橋を遂行させる有機過酸化物は、加熱によつて分解してラジカルを生成し、シラン変性エチレン系共重合体および必要に応じて併用される未変性エチレン系共重合体にラジカルを生成させてこれを架橋させる機能を有するもので、押出機でシート成形する際の成形温度およびこの温度に維持される時間において実質的に分解せず、しかもモジュール化過程でエチレン系共重合体の分解温度以下の温度で速かに分解するようなものが用いられる。一般には、約90～190℃、好ましくは約120～160℃の分解温度（半減期が1時間である温度）を有するものが用いられる。

-16-

未変性のエチレン系共重合体が架橋化し、耐熱性を向上させ、かつ接着性の向上に寄与するのに必要な量だけ添加される。一般には、エチレン系共重合体の合計量100重量部に対し約0.1～5重量部、好ましくは約0.5～3重量部の有機過酸化物が添加される。添加割合がこれより少ないと、モジュールの透明性、耐熱性および充填接着剤-外部各保護材間の接着性が十分ではない。

充填接着材に対して、より厳しい耐光性が要求される場合には、耐光安定剤を添加しておくことが好ましく、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-3,5'-ジ第3ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール-第3オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールな

とのベンゾトリアゾール系、フェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどのサリチル酸エステル系、ニッケル錯塩系、ヒンダードアミン系などが耐光安定剤として用いられる。これらの耐光安定剤はまた、ヒンダードフェノール系、ホスフアイト系などの酸化防止剤と併用することによつて、そこに相乗効果が期待できる場合もある。

充填接着材として用いられるシートの成形は、T-ダイ押出機などを用いる公知の方法によつて行なうことができる。即ち、エチレン系共重合体、有機過酸化物および必要に応じて添加される耐光安定剤を予めドライブレンドして押出機のホッパーから供給し、有機過酸化物が実質的に分解しない成形温度でシート状に押出し、好ましくはエンボス模様入り引取ロールを通して成形が行われる。任意のエンボス模様の形成は、シートのプロッキング防止および太陽電池のモジュール化過程での脱気に対して有効である。シートの厚みは特に規定されないが、一般には約0.1~1

-19-

材シート、太陽電池素子、充填接着材シートおよび上部透明保護材を順次重ね合せまたは配列してモジュールの貼り合せを行なうことが工業的には好ましく、また太陽電池素子を有機過酸化物を含有するエチレン系共重合体からなる少くとも2枚の充填接着材シートで予めラミネート化し、上部透明保護材および下部基板保護材と貼り合せてよい。加熱は、充填接着材シート中に添加されている有機過酸化物が完全に分解する迄行なうことが望ましい。この加熱処理によつて、充填接着材と外部各保護材とは強固に接着され、太陽電池素子が2枚の充填接着材シートでラミネート化され、かつそれがその上部透明保護材と下部基板保護材とに強固に貼り合された太陽電池モジュールがそこに形成される。

また、太陽電池素子がガラス、プラスチック、セラミック、ステンレスなどの保護材上に形成されている場合には、充填接着材シートを中間層とし、いすれか一方の保護材の内向面(充填接着材シート接触面)上に太陽電池素子を形成させた上

程度である。

また、有機過酸化物などが溶液である場合あるいは溶液として用いられる場合には、周知のペント機能を有する押出機を用い、予め溶媒を除去したペレットを調製し、その後上記の工程を経るか、またはペント機能を有する押出機の先端に直接T-ダイを設置して、ペント装置により前記溶媒を除去しながら一度にシート化する方法をとることもできる。

太陽電池のモジュール化は、次のようにして行なうことができる。

太陽電池素子がシリコン半導体やセレンの半導体ウエハからなる場合には、これらの太陽電池素子を少くとも2枚の充填接着材シートで挟み、更にその両側に必要に応じて界面活性剤溶液や有機溶媒による洗浄処理あるいはコロナ放電や化学薬品などによる表面処理がなされた保護材、即ち上部透明保護材と下部基板保護材とを重ねた状態で、真空中で加熱接着させて貼り合せることにより行われる。この際、下部基板保護材、充填接着

-20-

部透明保護材および下部基板保護材を前記中間層充填接着材シートの上下に重ねた状態で、具体的には下部基板保護材上面に形成させた太陽電池素子の上に充填接着材シートおよび上部透明保護材を、または上部透明保護材下面に形成させた太陽電池素子の下に充填接着材シートおよび下部基板保護材をそれぞれ順次重ねた状態で、これを前記の場合と同様に真空中で加熱接着させると、太陽電池素子を形成させた一方の保護材、充填接着材シートおよび他方の保護材が強固に貼り合された太陽電池モジュールがそこに形成される。

このようにして、本発明に係る充填接着材シートを用いる方法によつて接着し、形成された太陽電池は、保護材と充填接着材との剥離強度が大きく、湿度条件下における耐剥離性にすぐれているなどの良好な初期接着性および耐久接着性を示し、また紫外線照射に対する変化が少なく、光線透過率も良好であるなど、太陽電池モジュールに求められる諸特性をいずれも十分に満足させ、また自動化および短縮化された貼り合せを可能とするな

どの効果を奏する。

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 実施例 1

エチレン-酢酸ビニル共重合体（三井ポリケミカル製品エバフレックス # 250、酢酸ビニル含量 28 重量%、メルトイントックス 15 g/10 分) 100 部（重量、以下同じ）にビニルトリメトキシシラン 2.0 部および第 3 プチルバーオキサイド 0.2 部を加え、200 °C でペント型押出機から押し出し、シラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体（メルトイントックス 9 g/10 分、190 °C）を製造した。この変性共重合体中の未分解ジ第 3 プチルバーオキサイドをメタノールで抽出し、ガスクロマトグラフィーによつて分析したところ、その含有量は 0.1 重量% 以下であつた。また、灰化分析によつて樹脂中のシラン基を測定したところ、その含有量は 1.5 重量% であつた。

このシラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体 100 部、ジ第 3 プチルバーオキサイド 1.5 部、2-ヒドロキシ-4-ローオクチルベンゾフエノ

-23-

150 °C で 30 分間加熱することによつて有機過酸化物を分解させ、シラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体を架橋させると同時に、外部保護材と強固に接着させてモジュールを作製した。この太陽電池モジュールの発電性能を測定すると、入射エネルギー 100 mW/cm<sup>2</sup> で短絡電流 370 mA/cm<sup>2</sup>、また電圧 6 V/cm<sup>2</sup> の値が得られた。

このモジュール化の条件にならぬ、エンポスシートを 150 °C の加熱炉中で所定時間加熱し、JIS C-8005 に準拠した方法により、架橋度を測定すると、次のような値が得られた。

表 1

加熱時間(分)	架橋度(%)
0	0
10	21
20	55
30	65
45	70

上記モジュール化の積層方法にならつて、白板ガラス-エンポスシート-ポリフッ化ビニルシート

0.3 部およびテトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ第 3 プチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン 0.1 部を予めドライプレンドした混合物を、T-ダイ押出機を用いて、樹脂温度 95 °C にてシート状に押し出し、エンポス模様入り引取ロールでシート両面にエンポス模様を付けることによつて、厚さ 0.6 mm のエンポスシートを成形した。

太陽電池のモジュール化を、以下のようにして行なつた。

中性洗剤水溶液で表面を洗浄した後更に蒸留水で水洗し、風乾させた白板ガラス（厚さ 3 mm、450 μm における光線透過率 91 %）の上に前記エンポスシートを置き、その上にインターコネクターを用いて複数個の太陽電池用シリコン半導体ウエハ（素子受光面積 1.8 cm<sup>2</sup>/個）を直列に配列し、更に前記エンポスシートおよびポリフッ化ビニルシート（米国デュポン社製品テドラー 400 B 8 30 WH）を順次重ね合せ、真空ラミネーターを用いて、加熱温度 110 °C で溶融貼り合せを行ない、更に

-24-

ト積層物を作製し、この積層物の剝離強度を、引張試験機を用い、引張速度 20 cm/min、温度 23 °C、相対湿度 60 % の条件下にて、T 型剝離させることにより測定し、5 試料の平均値を算出すると、エンポスシートは白板ガラスに対しては 5.5 kg/cm、またポリフッ化ビニルシートに対しては 1.4 kg/cm という良好な剝離強度を示した。

また、同様に、白板ガラス-エンポスシート-白板ガラス積層物を作製し、この積層物について、UV メーターを用いて波長 600 μm の光線透過率を測定すると 87 % という良好な値が得られた。更に、この積層物について、紫外線照射器を用いて紫外線を 100 時間連続照射してその外観を観察したが、良好であつた。

更に、前記モジュールについて、温度および湿度サイクル試験を行なつた。温度サイクル試験では、高温 (+90 °C) および低温 (-40 °C) で、それぞれ 4 時間を 1 サイクルとして 20 サイクル実施後、モジュールの外観を観察したところ、何ら異常はなかつた。また、湿度サイクルでは、温

度40℃で相対湿度90%以上、23℃で相対湿度90%以上で、それぞれ16時間および6時間を1サイクルとして5サイクル実施後、モジュールの外観を観察したところ、何ら異常はなかつた。

以上の各結果は、本発明で用いられるシートは太陽電池用充換接着材シートとして、きわめて有用であることを示している。

#### 実施例2

他のエチレン-酢酸ビニル共重合体（三井ポリケミカル製品エバフレックス #150、酢酸ビニル含量33重量%、メルトイントンデックス30g/10分）100部を用い、実施例1と同様にしてシラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体（メルトイントンデックス68/10分）を製造した。この変性共重合体中の未分解ジ第3ブチルバーオキサイドは0.1重量%以下であり、樹脂中のシラン基の含有量は1.5%であつた。

このシラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体100部、2,5-ジメチル-2,5-ビス（第3ブチルバーオキシ）ヘキサン15部、2-ヒドロキ

シ-4-n-オクチルベンゾフェノン0.3部、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジン)-セバケート0.1部およびトリス（混合モノ・ジノニルフェニル）ホスファイト0.2部を予めドライブレンドした混合物を用い、実施例1と同様にして厚さ0.5mmのエンボスシートを成形した。

このエンボスシートを用い、実施例1と同様にしてモジュールを作製し、またその架橋度を測定すると、次のような値が得られた。

表 2

加熱時間(分)	架橋度(%)
0	0
10	20
20	56
30	67
45	72

モジュール化の積層方法にならつて、白板ガラス-エンボスシート-ポリフッ化ビニルシート積層物を作製し、この剥離強度を測定すると、エンボスシートは白板ガラスに対し3.7kgf/cm、またポ

-27-

-28-

リフッ化ビニルシートに対し1.5kgf/cmという良好な剥離強度を示した。

また、同様に、白板ガラス-エンボスシート-白板ガラス積層物を作製し、これの光線透過率を測定すると91%という良好な値が得られた。更に、この積層物について、紫外線を100時間連続照射したが、その外観は良好であつた。

#### 実施例3

実施例1において、シラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体100部の内50部をその未変性エチレン-酢酸ビニル共重合体で置換し、そのブレンド体から厚さ0.5mmのエンボスシートを成形した。

このエンボスシートを用い、実施例1と同様にしてモジュールを作製し、またその架橋度を測定すると、次のような値が得られた。

以下余白

表 3

加熱時間(分)	架橋度(%)
0	0
10	1.0
20	3.0
30	4.2
45	5.4

モジュール化の積層方法にならつて、白板ガラス-エンボスシート-ポリフッ化ビニルシート積層物を作製し、この剥離強度を測定すると、エンボスシートは白板ガラスに対し3.3kgf/cm、またポリフッ化ビニルシートに対し1.3kgf/cmという良好な剥離強度を示した。

また、同様に、白板ガラス-エンボスシート-白板ガラス積層物を作製し、これの光線透過率を測定すると87%という良好な値が得られた。更に、この積層物について、紫外線を100時間連続照射したが、その外観は良好であつた。

#### 比較例1

実施例1において、他のエチレン-酢酸ビニル共重合体（三井ポリケミカル製品エバフレックス

-29-

-384-

-30-

#550、酢酸ビニル含量14重量%、メルトイントテックス15g/10分)を用いて、シラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体を製造し、それからエンボスシートを成形した。

このエンボスシートを用いて、白板ガラス-エンボスシート-白板ガラス積層物を作製し、その光線透過率を測定すると72%という値しか得られなかつた。

#### 比較例2

実施例1において、他のエチレン-酢酸ビニル共重合体(三井ポリケミカル製品エバフレックス#45X、酢酸ビニル含量45重量%、メルトイントテックス80g/10分)を用いて、シラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体を製造した。そして、実施例1と同様にしてシート成形を行なつたが、引取ロールへの粘着が著しく、満足なエンボスシートを得ることができなかつた。

#### 比較例3

実施例1において、シラン変性体の代りにその未変性エチレン-酢酸ビニル共重合体を用いて

-31-

分でも依然その値は0であつた。

#### 比較例5

比較例3において、更にビニルトリメトキシシラン20部を加えてエンボスシートを成形し、その架橋度を測定すると、次のような値が得られた。

#### 表5

加熱時間(分)	架橋度(%)
0	0
1.0	0
2.0	6
3.0	10
4.5	33

#### 実施例4

白板ガラス基板上に形成させた太陽電池素子の上に、実施例2で得られたエンボスシートおよびポリフッ化ビニルシートを順次重ね、実施例1と同様にしてモジュールの貼り合せを行なつた。

得られた太陽電池モジュールについて、実施例1と同様にして、温度サイクル試験および湿度サイクル試験を行なつた。温度サイクル試験では20

エンボスシートを成形し、その架橋度を測定すると次のような値が得られた。

#### 表4

加熱時間(分)	架橋度(%)
0	0
1.0	0
2.0	6
3.0	8
4.5	26

また、このエンボスシートを用いて、白板ガラス-エンボスシート-ポリフッ化ビニルシート積層物を作製し、これの剥離強度を測定すると、エンボスシートは白板ガラスに対し11kg/cm、またポリフッ化ビニルシートに対し0.4kg/cmの値しか示さなかつた。

#### 比較例4

実施例1において、シラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体のみを用い、有機過酸化物、光安定剤などを全く添加しないでエンボスシートを成形し、その架橋度を測定したが、加熱時間が4.5

-32-

サイクル、また湿度サイクルでは5サイクル実施した後のモジュールの外観を観察したところ、いずれも何ら異常はなかつた。

#### 代理人

弁理士 吉田俊夫

昭和 56 年 11 月 25 日

特許庁長官 島田 春樹 殿



## 1. 事件の表示

昭和 56 年 特許願第 162191 号

## 2. 発明の名称

太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用  
いる接着方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ミツイ

名称 三井ポリケミカル株式会社

## 4. 代理人

住所 東京都港区芝公園 1 の 2 の 10 ロジマン芝公園 607 号

氏名 (6600) 弁理士 吉田 俊夫



電話 (03) 433-6347 番

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の如くに訂正する。
- (2) 第 25 頁表 1、第 28 頁表 2、第 30 頁表 3、

特開昭58-63178(10)

第 32 頁表 4 および第 33 頁表 5 の加熱時間  
(分) の欄の「10」、「20」、「30」お  
よび「40」を、それぞれ「10」、「20」、  
「30」および「40」に訂正する。

(3) 第 9 頁下第 6 行の「工程」を「過程」に訂正  
する。

(4) 第 18 頁第 7 行の「充填接着剤」を「充填接  
着材」に訂正する。

-2-

## 〔別 紙〕

## 特許請求の範囲

1. シラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物の混合物からなる太陽電池用充填接着材シート。

2. シラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約 40 重量 % 以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられた特許請求の範囲第 1 項記載の充填接着材シート。

3. シラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約 20 ~ 40 重量 % のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられた特許請求の範囲第 1 項記載の充填接着材シート。

4. シラン基を約 0.1 ~ 1.0 重量 % 含有するシラン変性エチレン系共重合体が用いられた特許請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載の充填接着材シート。

5. 約 90 ~ 190 ℃ の分解温度を有する有機過酸化物が用いられた特許請求の範囲第 1 項記載の充填接着材シート。

6. 太陽電池素子をシラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物からなる少くとも 2 枚の充填接着材シートで挟み、更にその両側に上部透明保護材および下部基板保護材を重ねた状態でのモジュール貼り合せ過程において、前記有機過酸化物の分解温度以上に加熱することを特徴とする太陽電池用保護材と充填材との接着方法。

7. 下部基板保護材、充填接着材シート、太陽電池素子、充填接着材シートおよび上部透明保護材を順次重ね合せまたは配列し、モジュールの貼り合せを行なう特許請求の範囲第 6 項記載の接着方法。

8. 充填接着材シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約 20 ~ 40 重量 % のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられる特許請求の範囲第 6 項記載の接着方法。

9. シラン基を約 0.1 ~ 1.0 重量 % 含有するシラン変性エチレン系共重合体が用いられる特許請求の範囲第 6 項または第 8 項記載の接着方法。

10. 太陽電池素子を少くとも 2 枚の充填接着材

シートで予めラミネート化し、上部透明保護材および下部基板保護材と貼り合せる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

11. 充填接着材シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体が未変性のエチレン系共重合体とブレンドして用いられる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

12. 未変性のエチレン系共重合体が酢酸ビニル含量約20～40重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体である特許請求の範囲第11項記載の接着方法。

13. 約90～190℃の分解温度を有する有機過酸化物が用いられる特許請求の範囲第6項記載の接着方法。

14. シラン変性エチレン系共重合体および有機過酸化物からなる充填接着材シートを中間層とし、いずれか一方の保護材の内向面上に太陽電池素子を形成させた上部透明保護材および下部基板保護材を前記中間層充填接着材シートの上下に重ねた状態でのモジュール貼り合せ過程において、前記

-3-

体とブレンドして用いられる特許請求の範囲第14項、第15項または第16項記載の接着方法。

15. 約90～190℃の分解温度を有する有機過酸化物が用いられる特許請求の範囲第14項記載の接着方法。

有機過酸化物の分解温度以上に加熱することを特徴とする太陽電池用保護材と充填材との接着方法。

16. 下部基板保護材上面に形成させた太陽電池素子の上に貼り合せる充填接着材シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約20～40重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられる特許請求の範囲第14項記載の接着方法。

17. 上部透明保護材下面に形成させた太陽電池素子の下に貼り合せる充填接着材シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体として酢酸ビニル含量が約40重量%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体のシラン変性体が用いられる特許請求の範囲第14項記載の接着方法。

18. 充填接着材シートに成形されるシラン変性エチレン系共重合体が未変性のエチレン系共重合

-4-

### 手 続 紹 正 書 (自 発)

昭和57年7月12日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

#### 1. 事件の表示

昭和56年特許願第162191号

#### 2. 発明の名称

太陽電池用充填接着材シートおよびそれを用いる接着方法

#### 3. 紹正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ミツイ 三井ボリケミカル株式会社

#### 4. 代 理 人

住 所 東京都港区芝大門1-2-7 阿藤ビル501号

氏 名 (6600) 弁理士 吉 田 俊 夫



#### 5. 紹正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

#### 6. 紹正の内容

第16頁第7行末尾に、「なお、シラノール結合触媒と有機過酸化物とを併用することもでき、この場合には耐水性強化が更に改善される。」を追加する。

57.7.12  
出願記入

-5-

-387-